

TM-7778
N85-17712

(日本化学会誌, 1974, (7), p. 1299~1301)

置換アントラセン類の光電導性におよぼす置換基効果^{1,2)}

(1973年12月3日受理)

杉本 晃・加藤紳司・井上博夫・井本英二*

1,5-ジアセチルアントラセン[2], 1-アセチルアントラセン[3], 9-アセチルアントラセン[4], 1,5-ジクロロアントラセン[5], 1,5-ジエチルアントラセン[6], 1,5-ジメトキシアントラセン[7], [1], [5], [6], [7] および [8] の光電流スペクトルはそれらの蒸着膜の吸収スペクトルに対応するが, [2] と [3] の場合には吸収スペクトルの吸収端波長付近に異常な光電流ピークを示す。光電流の大きさは 1, 5-二置換体 > 1-置換体の順となり, [4] は光電流を示さない。フェナジン類の場合とは逆に, アントラセン誘導体の光電導性は雰囲気を窒素から空気へ変えると良好になる。

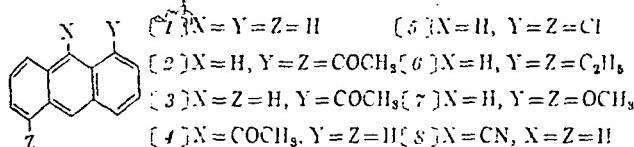
1 緒 言

著者らは前報^{2,3)}で置換フェナジン類の電導性を検討し、暗電導性には置換基効果が認められないのに對し、光電導性には置換基の種類と位置が大きく影響することを見いたした。本報においては、フェナジン環と等しい電子構造をもち、しかも電子受容性のフェナジンにくらべ強い電子供与性のアントラセンについて、その電導性におよぼす置換基効果を調べ、フェナジン類の結果と比較検討する。さらに、置換基を導入してアントラセンの可視部の吸収を強め、より良好な光電導性を得ようとした。電導性を調べたアントラセン類は 1,5-位二置換体が 4 種、9-位置換体が 2 種、さらに 1-アセチルアントラセンとアントラセンそのものの計 8 種類である。1,5-二置換体を選んだのは、相当するフェナジン誘導体が大きな光電流を示したという理由による。

2 実 験

2.1 試 料

アントラセン[1] は無水フタル酸とベンゼンから四段階を経て合成した⁴⁾。1,5-ジアセチルアントラセン[2]⁵⁾, 1-アセチルアントラセン[3]⁶⁾ および 9-アセチルアントラセン[4]⁶⁾ は



(1) この報文を“有機半導体に関する研究(第 15 報)”とする。
 前報(第 14 報), 杉本晃, 井上健次, 井上博夫, 井本英二, 日化, 1974, 1294.

* 大阪府立大学工学部應用化学教室, 591 堺市百舌鳥梅町
 杉本晃, 古山静夫, 井上博夫, 井本英二, 日化, 1974, 1289.

[1] L. F. Fieser, "Experiments in Organic Chemistry", Maruzen, Tokyo (1961) p. 162.

[2] H. F. Bassilius, M. Shawky, A. Y. Salem, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 81, 679 (1962).

[3] C. Merritt, Jr., C. E. Braun, "Organic Syntheses", Coll. Vol. V, p. 8 (1963).

[1] のアセチル化により、1,5-ジクロロアントラセン[5]⁷⁾ および 1,5-ジメトキシアントラセン[7]⁸⁾ は相当するアントラキノン誘導体の電導により、また、9-シアノアントラセン[8]⁹⁾ は [1] と BrCN との反応によってそれぞれ文献記載の方法に準じて合成した。ここで[7]の原料である 1,5-ジメトキシアントラキノンは 1,5-ジクロロアントラキノンとナトリウムメトキシドとの反応によって合成した¹⁰⁾。

1,5-ジエチルアントラセン[6]¹¹⁾: 1,5-ジアセチルアントラセン[2] 5 g, NaOH 6 g, ジエチレングリコール 200 ml および $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30 ml の混合物を 1.5 時間加熱還流したのち、さらに 2 時間 200°C にたもった。反応混合物を 100 g の冰水中に投じ、酢酸で中和したのち、ベンゼンで抽出し、そのベンゼン抽出液を水洗後 Na_2SO_4 上で乾燥した。アルミナカラムに通して流出液のベンゼンを留去したのち、残留物をエタノールから再結晶して mp 111~112°C のプリズム状の[6]を 1.5 g 得た。

分析値 C 92.39%, H 7.82%

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ としての計算値 C 92.26%, H 7.74%

δ_{CDCl_3} : 1.43 (6 H, t, CH_3), 3.19 (4 H, q, CH_2), 7.15~7.42 (4 H, m, aromatic protons), 7.65~7.93 (2 H, m, aromatic protons), 8.49 (2 H, s, aromatic protons)

質量スペクトル: $m/e=234 (\text{M}^+)$

1,5-ジアセチルアントラキノン⁵⁾は文献記載の方法にしたがって合成した (mp 312.5~313°C (文献值 320°C))。1,5-ビス(1-ヒドロキシエチル)-アントラセンは[2]をテトラヒドロフラン-エタノール (3:1 v/v) 溶液中, NaBH_4 で還元して得た (mp 175~185°C)。IR および NMR スペクトルおよび元素分析の結果からジアルコールであることを認めたが、立体異性体の混合物のた

[5] E. Bergmann, A. Weizmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1801 (1938).

[6] W. Kelly, J. S. Shannon, *Aust. J. Chem.*, 13, 103 (1960).

[7] P. Karrer, E. Zeller, *Helv. Chim. Acta*, 2, 482 (1919).

[8] J. W. Cook, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2726.

[10] Wolff-Kishner 法によった。条件は L. J. Durham, D. J. McLeod, J. Cason, "Organic Syntheses", Coll. Vol. V, p. 510 (1963) にならった。

[3]

め単一化合物をとり出すことは困難で、そのまま使用した。

電導性の測定に用いた試料はいずれもカラムクロマトグラフィー、再結晶および減圧昇華の操作を繰り返して精製したものである。クロマトグラフィーは吸着帯が單一になるまでくり返して行なった。

2.2 測 定

電導性の測定は既報¹²⁾記載の装置を用い、同様の方法によって行なった。すなわち、蒸着したアルミニウムを電極とし、その上に真空蒸着法によって試料をつけ“表面型セル”を作成した。このセル（試料の厚さ2~5μ）を減圧下に10時間以上たもったのち、窒素を導入して常圧にもどし、窒素雰囲気下で光电流を測定した。単色光源として日本分光製凹面格子照射分光器（Xeアーカランプ CRM-50型）を用いた。測定セルにいろいろの波長の単色光を照射し、そのときに流れる電流値を各波長について1光量子あたりの値に換算した。結果の部に示す光电流スペクトルには測定波長範囲内の最大値を100として換算しなおした値をプロットした。ガラス板上にかけた蒸着膜の吸収スペクトルは日立分光光度計（124型）を用いて測定した。スペクトルの吸収端波長（しきい値）はEleyとWilliams¹³⁾の方法にしたがって求めた。

3 結 果 と 考 察

3.1 置換アントラセン類の光电導性

8種のアントラセン類はいずれも暗所では測定限界($10^{15}\Omega$)以上の高い抵抗を示し、暗電導性によれば置換基効果を検討するにいたらなかった。しかし、光电流は[4]を除くすべての試料について観察された（表1）。各試料により吸収波長が異なり、また可視部の吸収は弱いため白色光照射下の光电流の大きさを比較することは困難である。そこで、光电流スペクトルの可視部における極大光电流ピークの高さを各試料について比較すると、その大きさは[5], [1]>[7], [2]>[6]>[8], [3]>[4]の順に減少する傾向を示した。しかし、1,5-二置換体ではとくに大

Table 1 Physical properties of the anthracene derivatives

Compd.	mp (lit.) (°C)	Absorption max. ^{a,b)} (nm)	i_p max. ^{b)} (nm)	Fluorescence ^{a)} (color)
[1]	216(216)	395	395	Violet
[2]	215~216 (213)	445	470~475	Yellowish green
[3]	108~109 (109)	415	430	Pale blue
[4]	76.5 (75~76)	397	—	—
[5]	185~185.5 (187~188)	410	410	Bluish violet
[6]	111~112	397	390~395	Violet
[7]	227~227.5 (228)	405	400~410	Greenish blue
[8]	177.5~178 (170~172)	430	430	Greenish yellow

a) Film.

b) The wavelength of the maximum peak which appears at longer wavelength side.

12) H. Inoue, K. Noda, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jap., 37, 332(1964).

13) D. D. Eley, W. P. Williams, Trans. Faraday Soc., 64, 1528(1968).

きな差は認められず、光电流は置換基の種類によって影響されなかつた。また、1位または9位にアセチル基またはシアノ基を導入すると、その光电流は未置換のアントラセンの光电流にくらべていちじるしく低下した。とくに、9-位置換体[4]の光电流は検知できないほど小さい。

各試料の蒸着膜の可視吸収スペクトルと光电流スペクトルを比較すると、[2]と[3]の場合に特異な現象が認められた。表1に各試料の最長波長側の吸収極大波長と光电流極大波長を示した。また、一例として、[5]と[2]の光电流と吸収スペクトルをそれぞれ図1と図2に示した。すなわち、[2]の場合、光电流の極大が吸収端波長付近に現われ、両スペクトルのしきい値は一致しなかつた。カラムクロマトグラフィーや薄層クロマトグラフィーを用いて[2]をくり返して精製し測定したが、光电流スペクトルはほとんど変わらなかつた。また、[2]に不純物を簡便的に添加し、その吸収端波長付近の光电流スペクトルの変化を調べた。すなわち、[2]の合成あるいは精製時に生成混入するおそれのある1,5-ジアセチルアントラキノンまたは1,5-ビス(1-ヒドロキシエチル)アントラセンを不純物としてとりあげ、前者の場合には[2]の蒸着膜上に重ねて蒸着し、後者の場合には前5mol%混入した試料を蒸着して測定セルを作成し光电流スペクトルを測定した。しかし、これらの不純物を添加しても光电流スペクトルは[2]のそれと変わらないことがわかつた。さらに、[2]を他の光導性物質中に分散すると不純物の濃度が減少してその効果も減少すると考え、[5]と[2]の混合物の蒸着を行な

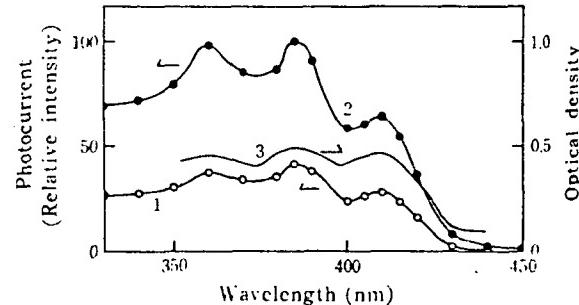


Fig. 1 Photocurrent and absorption spectra of film of [5]
1: Photocurrent under N_2 (1300 V/cm)
2: Photocurrent under air (1300 V/cm)
3: Absorption

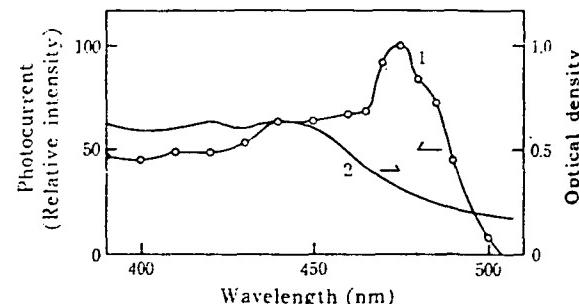


Fig. 2 Photocurrent and absorption spectra of film of [2]
1: Photocurrent (1300 V/cm)
2: Absorption

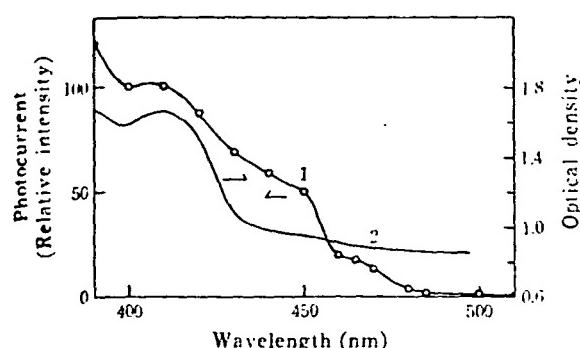


Fig. 3 Photocurrent and absorption spectra of [5] doped with [2]
1: Photocurrent (1300 V/cm)
2: Absorption

った。すなわち、ベンゼン中に[5]と[2]を溶かし、溶媒を留去後残留物をそのまま蒸着すると[5]と[2]のモル比が27:1の測定セルが得られた。その光電流スペクトルは図3に示すように430 nmより短波長側では[5], 430 nmより長波長側では[2]と類似した光電流を示し, 470 nmの異常ピークは肩として現われた。このように異種物質を添加して電導系を変化させても異常光電流が現われることから、これは[2]の分子構造

から生じる特異現象と考えられる。そして[3]が[2]に類似した現象を示すことから、この特異性はアセチル基に由来するようと思われる。

3.2 光電導性における空気の影響

空気雰囲気下での1,5-二置換体の光電流は空素雰囲気下の光電流より大きくなつた。図1に一例を示すように、この傾向は各測定波長で観察された。これは、置換アントラセン類が置換基の種類に関係なく酸素光電導性物質¹⁴⁾であることを意味する。

3.3 フェナジン類との比較

光電導性における置換基効果をフェナジン類の結果と比較するところになる。

i) フェナジン類の場合には、1,6-位にメトキシ基、クロロ基、ニトロ基または1-ブチル基を導入するか、または2-位にニトロ基を導入すると、光電流は大きい。一方、アントラセン類の場合には、1,5-位(フェナジンの1,6-位に相当する)にメトキシ基、クロロ基、アセチル基またはエチル基を導入しても光電流は未置換体の光電流とあまり変わらない。

ii) 酸素が存在する雰囲気下では、フェナジン類では光電流が減少するのに対し、アントラセン類では逆に増大する。

(1973年4月、日本化学会第28春季年会(一部)講演)

[14] H. Meier, Z. wiss. Phot., 53, 1(1958).

Effects of the Substituents on the Photoconductivities of the Substituted Anthracenes*

Akira SUGIMOTO, Shinji KATO,
Hiroo INOUE and Eiji IMOTO

Department of Applied Chemistry, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture; Sakai-shi 591 Japan

The photocurrents of the substituted anthracenes, 1,5-diacetylanthracene [2], 1-acetylanthracene [3], 9-acetylanthracene [4], 1,5-dichloroanthracene [5], 1,5-diethylantracene [6], 1,5-dimethoxyanthracene [7], 9-cyanoanthracene [8] and anthracene [1], were measured by using their "surface-type" cells in nitrogen. The compounds of [1], [5], [6], [7] and [8] showed the photocurrent spectra which corresponded to the absorption spectra of their evaporated films (Fig. 1). In the cases of [2] and [3], however, the anomalous photocurrent appeared in the threshold region of their absorption spectra. Especially, the anomalous photocurrent of [2] became larger (Fig. 2). The appearance of the anomalous photocurrent was characteristic of anthracenes having the acetyl group at 1- and/or 5-position. The magnitude of the photocurrents of the 1,5-disubstituted anthracenes was similar to that of [1]. On the other hand, the photocurrents of the monosubstituted anthracenes were smaller than that of [1]. Among the monosubstituted anthracenes, the compound [4] showed no photocurrent under the same conditions. Contrary to the results obtained in the cases of phenazines, the photoconductivities of the anthracene derivatives became better in air.

* Studies on Organic Semiconductors. XV.